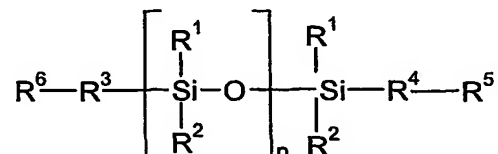


Polyurethandispersion mit Siloxangruppen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft wässrige Dispersion eines Polyurethans, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in Miniemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I



- 10 handelt wobei,

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen,

15

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen

20

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für eine Gruppe OH, SH, NH₂ oder NHR⁷ stehen und R⁷ ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, ist

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

25

Polyurethane werden üblicherweise durch Umsetzung ihrer Ausgangsverbindungen (Isocyanate und mit Isocyanaten reaktive Verbindungen) in einem organischen Lösemittel hergestellt. Durch Dispergierung des erhaltenen Polyurthans in Wasser erhält man eine sogenannte Sekundärdispersion.

30

Polyurethandispersionen können auch direkt durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen in wässriger Phase erhalten werden (Primärdisperionen).

35

Dies ist möglich durch das in WO 02/064657 beschriebene Verfahren der Polymerisation in Miniemulsion.

2

Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsverbindungen in Wasser in Gegenwart geringer Mengen einer hydrophoben Verbindung mit einer Wasserlöslichkeit kleiner 10^{-7} g/l Wasser (bei 21°C) emulgiert.

- 5 Die Größe der Tröpfchen wird durch bekannte Verfahren auf 50 bis 500 nm eingestellt. Durch die Gegenwart der hydrophoben Substanz tritt der Effekt der Ostwaldreifung (Anwachsen der Tröpfchen bis zur Phasentrennung) nicht auf.

- 10 In den Tröpfchen können vielmehr die Ausgangsverbindungen bei mehr oder weniger gleich bleibender Tröpfchengröße zu Polyurethanen umgesetzt werden. Auf diese Weise werden Polyurethan-primärdispersionen erhalten.

- 15 Gewünscht sind möglichst kleinteilige Polyurethandispersionen. Die Polyurethandispersionen sollen möglichst wenig niedermolekulare Bestandteile, die später aus den erhaltenen Filmen migrieren können, aufweisen.

Die Polyurethandispersionen sollen eine hohe Stabilität aufweisen und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, die Stabilität und die anwendungstechnischen Eigenschaften in Miniemulsion erhältlichen Polyurethanprimärdispersionen zu verbessern.

- 25 Demgemäß wurde die eingangs definierte wässrige Polyurethandisperion gefunden.

Gefunden wurde auch ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie die Verwendung der Dispersion z.B. als Schaumstabilisator.

- 30 Bei den Polyurethandispersionen der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Primärdispersionen, die durch Umsetzung von Isocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in wässriger Phase in Miniemulsion erhältlich sind, wie in WO 02/064657 beschrieben ist.

- 35 Die Isocyanate und die mit Isocyanat reaktiven Verbindungen (kurz: Ausgangsverbindungen) werden dazu in Wasser mit Hilfe von oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Emulgatoren oder Schutzkolloide, emulgiert.

Wesentlich ist die Mitverwendung von hydrophoben Verbindungen als Costabilisatoren.

3

Diese Costabilisatoren haben eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise kleiner 10^{-5} , besonders bevorzugt kleiner 10^{-6} , ganz besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} g/Liter Wasser bei 21°C, 1 bar.

- 5 Die Menge der Costabilisatoren kann z.B. 0,1 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Ausgangsverbindungen betragen.

Als Costabilisatoren in Betracht kommen z.B. Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silane, Siloxane, hydrophobe Öle (Olivenöl) oder auch
10 Ausgangsverbindungen für das Polyurethan, soweit sie die notwendige Hydrophobie haben.

Insbesondere kommen auch die Polysiloxane der Formel I in Betracht. Bevorzugte Polysiloxane der Formel I haben daher die oben angegebenen Löslichkeiten der
15 Costabilisatoren. Auf andere Costabilisatoren kann dann verzichtet werden. Das Polyurethan enthält dann keine Costabilisatoren, die aus den erhaltenen Beschichtungen migrieren können.

Insbesondere kann es sich bei mindestens 50 Gew.-% der Costabilisatoren um solche
20 der Formel I handeln.

Die Teilchengröße der emulgierten Tröpfchen der Ausgangsverbindungen beträgt vorzugsweise 50 bis 500 nm.

- 25 Die Teilchengröße kann durch bekannte Methoden wie Homogenisierung in Hochdruckhomogenisatoren oder Anwendung von Ultraschall eingestellt werden.

Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen zum Polyurethan kann in bekannter Weise bei erhöhter Temperatur, z.B. von 20 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 100°C erfolgen.
30

Die erhaltene Polyurethandispersion hat wie die Emulsion der Ausgangsverbindungen eine Tröpfchengröße von vorzugsweise 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 300 nm.

- 35 Erfindungsgemäß handelt es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I.

In dieser Formel stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome
40 wie O oder N-Atome enthalten kann.

4

Der Kohlenwasserstoffrest kann Sauerstoffatome z.B. als Ethergruppe oder Hydroxylgruppe enthalten.

Insbesondere stehen R^1 und R^2 für eine Alkylgruppe, besonders bevorzugt für eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, ganz besonders bevorzugt für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe.

Insbesondere stehen R^1 und R^2 für eine Methylgruppe.

R^3 und R^4 in der Formel I können unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen.

Der Fall, dass R^3 und R^4 für eine Einfachbindung stehen ist so zu verstehen, dass R^3 bzw. R^4 in obiger Formel I wegfallen und R^5 bzw. R^6 direkt an das jeweilige Siliziumatom gebunden sind.

Falls R^3 und R^4 für einen Kohlenwasserstoffrest stehen, kann dieser Heteroatome z.B. als Ethergruppe, Hydroxylgruppe oder primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten.

Vorzugsweise stehen R^3 und R^4 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, insbesondere eine C_1 - C_{10} -Alkylengruppe.

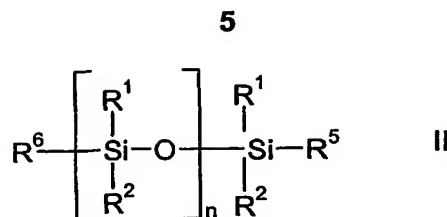
Besonders bevorzugt stehen R^3 und R^4 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder eine C_1 - C_6 -Alkylengruppe.

R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe OH, SH, NH_2 oder NHR^7 . R^7 hat dabei die Bedeutung von R^1 . Insbesondere steht R^7 für eine Alkylgruppe, besonders bevorzugt für eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, ganz besonders bevorzugt für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe.

Bevorzugt stehen R^5 und R^6 für eine Hydroxylgruppe (OH).

Die Variable n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise von 1 bis 50, besonders bevorzugt von 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 40.

Als bevorzugte Verbindungen der Formel I seien z.B. Verbindungen der Formel II



genannt, in der R^6 und R^5 für eine Hydroxylgruppe und R^1 und R^2 für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen.

- 5 Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind auch solche, in denen R^6 und R^5 für eine Hydroxylgruppe stehen, R^1 und R^2 für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und R^3 und R^4 für eine C_1 - C_6 -Alkylengruppe stehen.

10 Derartige Verbindungen sind z.B. unter dem Namen Tegomer[®] von Goldschmidt erhältlich.

Insgesamt ist das Polyurethan vorzugsweise aufgebaut aus:

- 15 a) Polyisocyanaten
- b) Polyolen, von denen
- b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,
- 20 b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- 25 c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,
- 30 d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, von denen mindestens eine Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Mercaptogruppe ist,
- 35 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate $X(\text{NCO})_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylyldiisocyanat, Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Auch Polyisocyanate mit mehr als 2 Isocyanatgruppen können mitverwendet werden. In Betracht kommen z.B. Isocyanate und Biurete z.B. des Hexamethyldiisocyanats.

Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretidiongruppen tragen.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Polyole (b) vornehmlich höhermolekulare Polyole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben. Es handelt sich hierbei um das zahlenmittlere Molgewicht M_n . M_n ergibt sich durch Bestimmung der Anzahl der Endgruppen (OH-Zahl).

Bei den Polyolen (b1) kann es sich um Polyesterpolyole handeln, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 be-

7

- kannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.
- Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.
- Ferner kommen gegebenenfalls auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.
- Gegebenenfalls können auch Polyesterpolyole auf Lacton-Basis mitverwendet werden, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methylen-einheit auch durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere

8

Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

5

Polyetherpolyole sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoff-

10 atomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt sind Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

15 Unter b_1 fallen nur Polyetherpolyole, die zu weniger als 20 Gew.-% aus Ethylenoxid bestehen. Polyetherdiole mit mindestens 20 Gew.-% sind hydrophile Polyetherdiole, welche zu Monomeren c) zählen.

20

Gegebenenfalls können auch Polyhydroxyolefine mitverwendet werden, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z.B. α , ω -Dihydroxypolybutadien, α , ω -Dihydroxypolymethacrylester oder α , ω -Dihydroxypolyacrylester als Monomere (c1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A 0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

25 Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b_1) noch niedermolekulare Diole (b_2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

30 Als Monomere (b_2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.

35 Als Polyole b_2 kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und

40 Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist.

9

Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

- 5 Bevorzugt beträgt der Anteil der Polyole (b_1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b_2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b_1) zu den Monomeren (b_2) 0,1 : 1 bis 5:1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

- 10 Um die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane zu verbessern, können die Polyurethane von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedene Monomere (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen lässt, tragen, als Aufbaukomponente enthalten.

- 15 Derartige hydrophile Monomere können zwar mitverwendet werden, sind aber für eine stabile Miniemulsion nicht erforderlich. Vorzugsweise ist der Gehalt an ionischen Gruppen kleiner 100 mmol pro 1000 g Polyurethan, besonders bevorzugt enthält das Polyurethan keine Monomeren c).

- 20 Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung.

- 25 Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z.B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

- 30 Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Monoethanolamin.

- 35 Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden.

- 40 Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindes-

10

tens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-
5 Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

10 Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-A 1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Prepolymeren eingesetzt werden können.

15 Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprimary und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen
20 Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-a,a-dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

25 Überzüge mit einem besonders guten Eigenschaftsprofil erhält man vor allem dann, wenn als Monomere (a) im wesentlichen nur aliphatische Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate oder araliphatische Diisocyanate eingesetzt werden.

30 Bei den Polysiloxanen kann es sich je nach Art der reaktiven Gruppen (R^5 und R^6) und nach Höhe der Molekulargewichte um Monomere b) oder d) handeln.

Durch den Gehalt an Polysiloxanen wird eine verbesserte Stabilität der Miniemulsion erreicht. Die erhaltenen Dispersionen sind sehr feinteilig.

35 Für eine derartige Stabilitätsverbesserung ist schon ein Gehalt von vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-% oder 5 Gew.-% bezogen auf das Polyurethan ausreichend.

40 Der Gehalt an Polysiloxanen der Formel I kann insgesamt bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt z.B. 1 bis 70 Gew.-% bzw. 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan.

- 5 Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis A : B mit

A der Molmenge an Isocyanatgruppen und

- 10 B der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

- 15 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

20

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) zur Herstellung des Polyurethans erfolgt vorzugsweise bei Reaktionstemperaturen von bis zu 180°C, bevorzugt bis zu 100°C unter Normaldruck, unter autogenem Druck oder unter Überdruck eines Fremdgases, z.B. Stickstoff oder Kohlendioxid.

25

Die Herstellung der Miniemulsionen ist bereits bekannt und wurde oben beschrieben.

An dieser Stelle sei noch auf die folgenden besonderen Ausführungsformen hingewiesen:

30

Herstellung der Polysiloxane

Die Polysiloxane der Formel I können aus ihren Ausgangsverbindungen in der gleichen wässrigen Phase, in der die Miniemulsion gebildet wird, hergestellt werden (in situ).

35

Die Herstellung kann vor, während oder nach der Herstellung der Miniemulsion erfolgen.

- 40 Insbesondere kann eine Miniemulsion aus den Ausgangsverbindungen der Polyurethane hergestellt werden und in dieser Miniemulsion die Umsetzung zu den Polysiloxanen und Polyurthanen erfolgen.

Hybridsysteme

Die wässrigen Dispersionen können neben dem Polyurethan weitere Polymere, insbesondere durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymere enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um sogenannte Hybridsysteme.

In diesen Hybridsystemen liegen das Polyurethan und Polymer in den dispergierten Teilchen im Gemisch vor und sind vorzugsweise zum Teil aneinander gebunden.

Bei der Herstellung der Hybridsysteme können die Ausgangsverbindungen des Polyurethans und die Monomere des durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymeren in der gleichen Miniemulsion polymerisiert werden, wie es z.B. in der DE-A 10241294 (PF 53898) beschrieben ist. Die Hybridsysteme werden dann direkt durch Polymerisation in Miniemulsion erhalten.

Im Falle dieser Hybridsysteme beziehen sich die obigen Gewichtsanteile des Polysiloxans nicht auf das Polyurethan allein, sondern auf das ganze im Miniemulsion erhaltene Hybridsysteme.

Vorzugsweise besteht das durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymer zu mindestens 60 Gew.-% aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten. Der Anteil des Polyurethans in den Hybridsystemen kann z.B. 5 bis 95 Gew.-% betragen. Der Anteil des anderen Polymeren ergänzt sich entsprechend zu 100 % und kann ebenfalls 5 bis 95 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen des Polyurethans (oder auch Hybridsystems) haben eine gute Stabilität.

Sie neigen kaum zur Agglomeration oder Sedimentation.

Die erhaltenen Dispersionsteilchen sind feinteiliger im Vergleich zu Polyurethanen ohne diese Polysiloxane.

Die Dispersionen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Haftung auf üblichen Substanzen aus Metall, Kunststoff oder Holz.

Die Dispersionen eignen sich gut als Bindemittel für Klebstoffe, Dichtungsmassen oder Beschichtungsmittel.

13

Die Dispersionen eignen sich auch gut als Bindemittel für kosmetische Zubereitungen, z.B. Haarspray, Styling-Gel, Nagellack, Make up oder Shampoo. Bei kosmetischen Zubereitungen beträgt der Gehalt der Polysiloxane der Formel I vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens aber 0,5 bis 10 Gew.-%.

5

Insbesondere eignen sie sich auch als Schaumstabilisatoren, z.B. für Polyurethanschäume. Bei der Verwendung als Schaumstabilisator ist ein Gehalt von mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% und von maximal 80 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 60 Gew.-% Polysiloxan der Formel I im Polyurethan

10

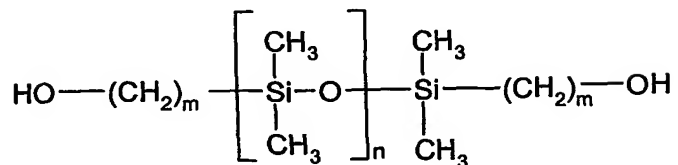
vorteilhaft.

Beispiele

Einsatzstoffe und Abkürzungen

5 IPDI: Isophorondiisocyanat

Tegomere:



Tegomer 2111: $n = 10$

10 Tegomer 2311: $n = 30$

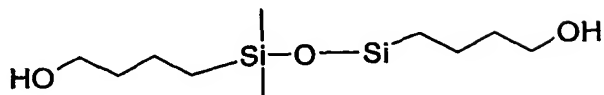
PU: Polyurethan

PS: Polystyrol

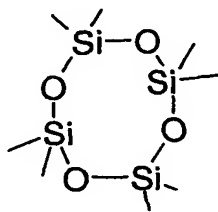
PA: Polyacrylat

15 DDDBr: Didodecylmethammoniumbromid

M2BOH:

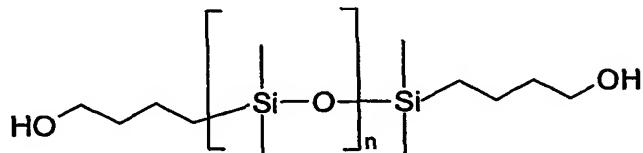


D4:



20

PDMS:



15

Beispiel 1:

- 6 g einer Monomermischung aus 0.5355 IPDI und 5.4645 g Tegomer 2311 werden mit 200 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung auf 200 mg Natriumdodecylsulfat und 24 g Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetprüherstufe werden 50 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson Sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Die Reaktion ist nach 2 Stunden beendet.
- Teilchengröße: 194 nm
- 10 Feststoffgehalt: 19.00 %
Molekulargewicht: $51.3 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 2:

- Wie Beispiel 1, die Monomermischung besteht aus 1.3456 g IPDI und 4.6544 g Tegomer 2111.
- 15 Teilchengröße: 198 nm
Feststoffgehalt: 19.96 %
Molekulargewicht: $40.5 \cdot 10^3$ g/mol

20 Beispiel 3:

- Wie Beispiel 1, mit Dibutylzinndilaurat (DBTL) als Katalysator.
- Teilchengröße: 434 nm
Feststoffgehalt: 20.41 %
Molekulargewicht: $20.2 \cdot 10^3$ g/mol

25

Beispiel 4:

- 6 g einer Monomermischung aus 0.6744 IPDI, 5.166 g Tegomer 2311 und 0.152 g Dodecandiol werden mit 200 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung aus 200 mg Natriumdodecylsulfat und 24 g Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetprüherstufe werden 50 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Die Reaktion ist nach 2 Stunden beendet.
- 35 Teilchengröße: 222 nm
Feststoffgehalt: 19.86 %
Molekulargewicht: $51.3 \cdot 10^3$ g/mol

16

Beispiel 5:

Wie Beispiel 4 mit einer Monomermischung aus 1.8840 g IDPI, 3.2584 g Tegomer 2111 und 0.8576 g Dodecandiol.

Teilchengröße: 116 nm

5 Feststoffgehalt: 10.98 %

Molekulargewicht: $51.3 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 6 (Herstellung eines Hybridsystems):

- 6 g einer Monomermischung aus 0.2678 g IPDI, 2.7323 g Tegomer 2311 und 3 g Styrol werden mit 200 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung auf 200 mg Natriumdo-
- 10 decylsulfat und 24 g Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetührerstufe werden 25 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt.
- 15 Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Nach 3 Stunden Reaktion bei 60°C wird die Temperatur auf 72°C erhöht und es werden 50 mg KPS (Kaliumpersulfat) zugesetzt. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet.

Teilchengröße: 85 nm

Feststoffgehalt: 18.37 %

20 Molekulargewicht (des PU): $55.6 \cdot 10^3$ g/mol

Molekulargewicht (des PS): $513 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 7:

Herstellung des Polysiloxan

- 25 0.4 g Didodecylmethyammoniumbromid und 2 g 1 N NaOH werden zu 7.217 g D4 und 2.753 g M2BOH gegeben. Durch Rühren wird eine Suspension erhalten. Die Reaktion erfolgt bei einer Temperatur von 60°C (72 h Reaktionszeit). Das Molekulargewicht des gebildeten PDMS beträgt $2000 \cdot 10^3$ g/mol (mit GPC bestimmt). Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt dreimal gewaschen.

30

Herstellung des Hybridsystems

- Zur Herstellung der Miniemulsion werden 2.842 g PDMS, 0.158 g IPDI und 3 g Styrol eingesetzt. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetührerstufe werden 25 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch
- 35 zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Nach 3 Stunden Reaktion bei 60°C wird die Temperatur auf 72°C erhöht und es werden 40 mg KPS zugesetzt. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet.
- 40 Teilchengröße: 75 nm
- Molekulargewicht (PS): $310 \cdot 10^3$ g/mol

17

Beispiel 8:

Wie Beispiel 7, Monomermischung aus 2.842 g PDMS, 0.158 g IPDI und 3 g Butylacrylat.

Teilchengröße: 97 nm

- 5 Molekulargewicht (PÜ): $40 \cdot 10^3$ g/mol
Molekulargewicht (PA): $290 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 9:

- 10 10,7 g Tegomer H-Si 2111, 14,96 g geschmolzenes Cyclohexandimethanol und 15,8 g IPDI werden gemischt und mit 96,6 g VE-Wasser, das 3,7 g Texapon NSO enthält, mit einem Magnetprüher gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei 100% Amplitude und 50% Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 25 %, 15 Teilchengröße: 239 nm

Beispiel 10:

- 20 2,5 g Tegomer H-Si 2111, 2,19 g geschmolzenes Cyclohexandimethanol, 3,18 g Polyetherol Lupranol VP 9343 und 4,2 g IPDI werden gemischt und mit 27,4 g VE-Wasser, das 1,6 g Steinapol NLS enthält mit einem Magnetprüher gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 90 s bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 2 Tropfen DBTL versetzt und 4 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 29 %, 25 Teilchengröße: 104 nm

Beispiel 11, Vergleichsbeispiel: PolyTHF1000 statt Tegomer H-Si 2111:

- 30 2,85 g PolyTHF1000, 2,06 g geschmolzenes Cyclohexandimethanol, 2,99 g Polyetherol Lupranol VP 9343 und 3,96 g IPDI werden gemischt und mit 26,9 g VE-Wasser, das 1,6 g Steinapol NLS enthält mit einem Magnetprüher gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 90 s bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 2 Tropfen DBTL versetzt und 4 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 28,6 %, 35 Teilchengröße: 217 nm

Beispiel 12:

- 40 32,1 g Tegomer H-Si 2111, 7,0 g Butandiol 1,4, 1,6 g Hexadecan und 25,9 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetprüher gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min. bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31,2 %

18

Teilchengröße: 235 nm

Vergleichsbeispiel 13:

- 35,2 g pTHF1000, 6,3 g Butandiol 1,4, 1,6 g Hexadecan und 23,47 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem
- 5 Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31 %

Teilchengröße: 265 nm

10

Beispiel 14:

- 22,3 g Tegomer H-Si 2111, 12,7 g 3-Methyl-Pentandiol-1,5; 1,6 g Hexadecan und 30 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min
- 15 bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31,8 %

Teilchengröße: 209 nm

- 20 Vergleichsbeispiel 15:

- 25 g Polyesterdiol (OHZ 105 mg KOH/g), 11,6 g 3-Methyl-Pentandiol-1,5; 1,6 g Hexadecan und 27,5 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die
- 25 Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31 %

Teilchengröße: 294 nm

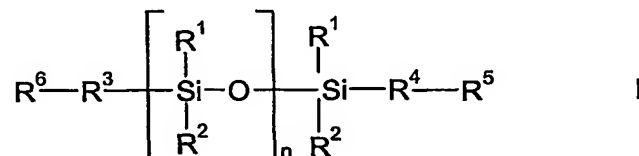
Beispiel 16:

- 30 32,9 g Tegomer H-Si 2111, 7,2g Butandiol 1,4, und 26,6 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min. bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 29 %

- 35 Teilchengröße: 269 nm

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion eines Polyurethans, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in Miniemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I



handelt wobei,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für eine Gruppe OH, SH, NH_2 oder NHR^7 stehen und R^7 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, ist

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

2. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder eine C_1 - C_6 -Alkylengruppe stehen.

R^5 und R^6 unabhängig für eine Gruppe OH, SH, NH_2 oder NHR^7 stehen und R^7 ein C_1 - C_4 -Alkylrest ist.

3. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan aufgebaut ist aus

- 5
- a) Polyisocyanaten
- b) Polyolen, von denen
- b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,
- 10 b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- 15 c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,
- 20 d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, von denen mindestens eine Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Mercaptogruppe ist,
- 25 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.
- 30 4. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan zu 1 bis 90 Gew. % aus Polysiloxanen der Formel I besteht.
5. Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und mindestens ein weiteres Polymer, insbesondere ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymer.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von Polyisocyanaten und Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, in wässriger Miniemulsion dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I handelt.
- 40 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Miniemulsion eine Monomertröpfchengröße von 50 bis 500 nm hat.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysiloxane durch Umsetzung ihrer Ausgangsverbindungen *in situ* vor, während oder nach der Herstellung der Miniemulsion hergestellt werden.
- 5 9. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Imprägnierungsmitteln, Dichtungsmassen oder kosmetischen Zubereitungen.
- 10 10. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Schaumstabilisatoren in Polyurethanschäumen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/32 C08G18/66 C08G18/75 C08G18/61

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 354 902 A1 (GOLDSCHMIDT AG) 22 October 2003 (2003-10-22) example 1 page 2, line 24 - page 4, line 20	1-4
X	DE 12 48 287 B (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24 August 1967 (1967-08-24) column 1, line 28 - column 5, line 68 column 7 - column 8; examples 1-3 column 9, line 41 - column 10, line 20 example 6	1-5,9
A	DE 100 20 195 A1 (BASF AG) 31 October 2001 (2001-10-31) column 1, line 22 - column 2, line 17 column 5, line 22 - column 6, line 46 example 1	1-10
----- -/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2005

Date of mailing of the international search report

08/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012340

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 02/055576 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY; BEDRI, ERDEM; DEBKUMAR, BHATTACHARJEE; SCHRO) 19 July 2002 (2002-07-18) cited in the application page 19, line 20 - page 20, line 16; tables 1,2</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012340

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1354902	A1	22-10-2003	DE 10216896 A1	13-11-2003
			CA 2419022 A1	17-10-2003
			US 2003198819 A1	23-10-2003
DE 1248287	B	24-08-1967	AT 270223 B	25-04-1969
			BE 691354 A	29-05-1967
			CH 510076 B	15-07-1971
			CH 478950 B	13-06-1969
			CH 1627866 A	
			FR 1505790 A	15-12-1967
			GB 1176490 A	01-01-1970
			NL 6617668 A	19-06-1967
DE 10020195	A1	31-10-2001	WO 0181440 A1	01-11-2001
			EP 1276784 A1	22-01-2003
			US 2003105223 A1	05-06-2003
WO 02055576	A2	18-07-2002	BR 0115384 A	26-08-2003
			CA 2427836 A1	18-07-2002
			EP 1355968 A2	29-10-2003
			JP 2004517981 T	17-06-2004
			US 2002177654 A1	28-11-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012340

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/32 C08G18/66 C08G18/75 C08G18/61

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 354 902 A1 (GOLDSCHMIDT AG) 22. Oktober 2003 (2003-10-22) Beispiel 1 Seite 2, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 20	1-4
X	DE 12 48 287 B (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24. August 1967 (1967-08-24) Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 5, Zeile 68 Spalte 7 - Spalte 8; Beispiele 1-3 Spalte 9, Zeile 41 - Spalte 10, Zeile 20 Beispiel 6	1-5, 9
A	DE 100 20 195 A1 (BASF AG) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) Spalte 1, Zeile 22 - Spalte 2, Zeile 17 Spalte 5, Zeile 22 - Spalte 6, Zeile 46 Beispiel 1	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012340

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 02/055576 A2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY; BEDRI, ERDEM; DEBKUMAR, BHATTACHARJEE; SCHRO) 18. Juli 2002 (2002-07-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 19, Zeile 20 - Seite 20, Zeile 16; Tabellen 1,2</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1354902	A1	22-10-2003	DE 10216896 A1	13-11-2003
			CA 2419022 A1	17-10-2003
			US 2003198819 A1	23-10-2003
DE 1248287	B	24-08-1967	AT 270223 B	25-04-1969
			BE 691354 A	29-05-1967
			CH 510076 B	15-07-1971
			CH 478950 B	13-06-1969
			CH 1627866 A	
			FR 1505790 A	15-12-1967
			GB 1176490 A	01-01-1970
			NL 6617668 A	19-06-1967
DE 10020195	A1	31-10-2001	WO 0181440 A1	01-11-2001
			EP 1276784 A1	22-01-2003
			US 2003105223 A1	05-06-2003
WO 02055576	A2	18-07-2002	BR 0115384 A	26-08-2003
			CA 2427836 A1	18-07-2002
			EP 1355968 A2	29-10-2003
			JP 2004517981 T	17-06-2004
			US 2002177654 A1	28-11-2002